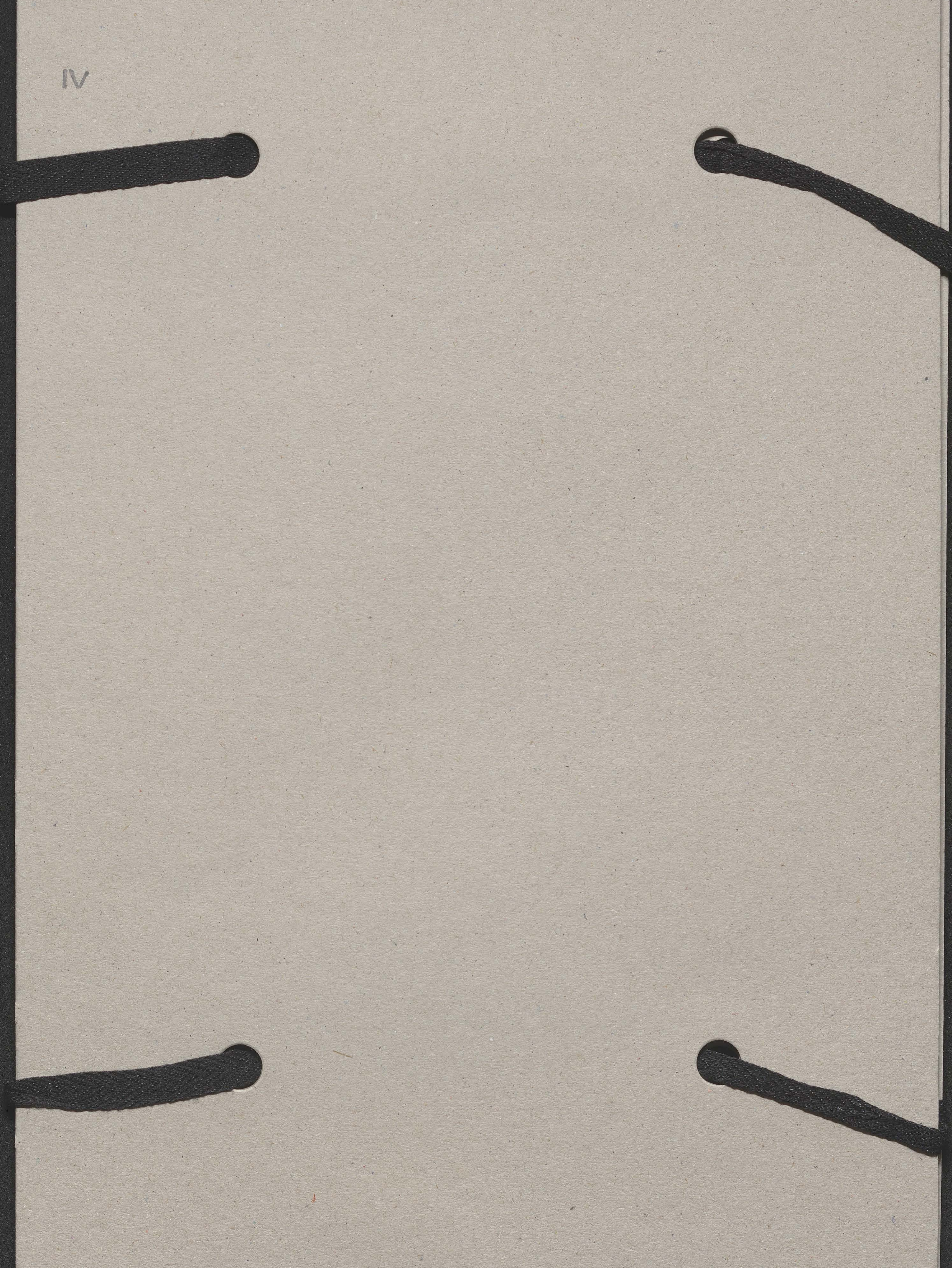
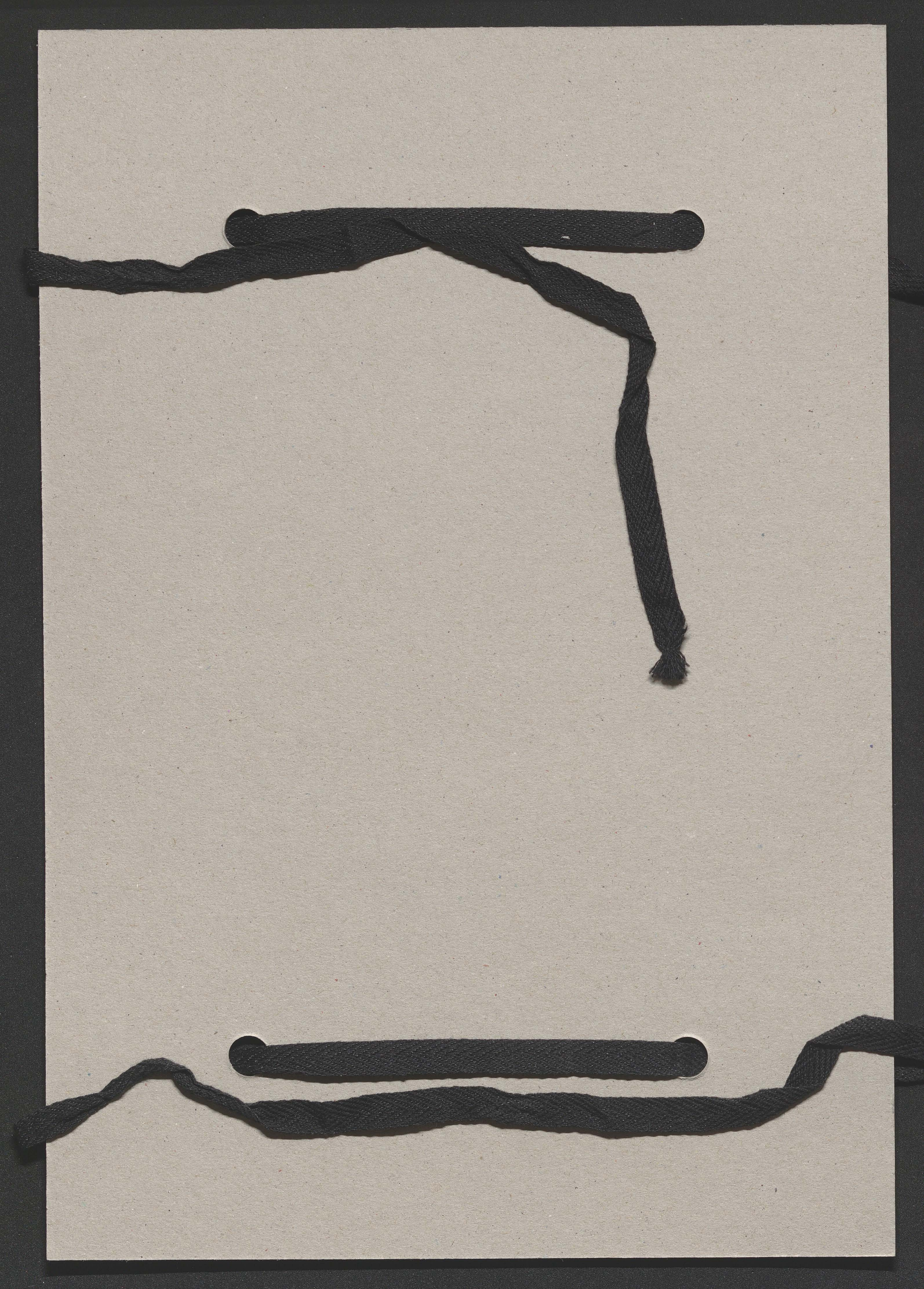
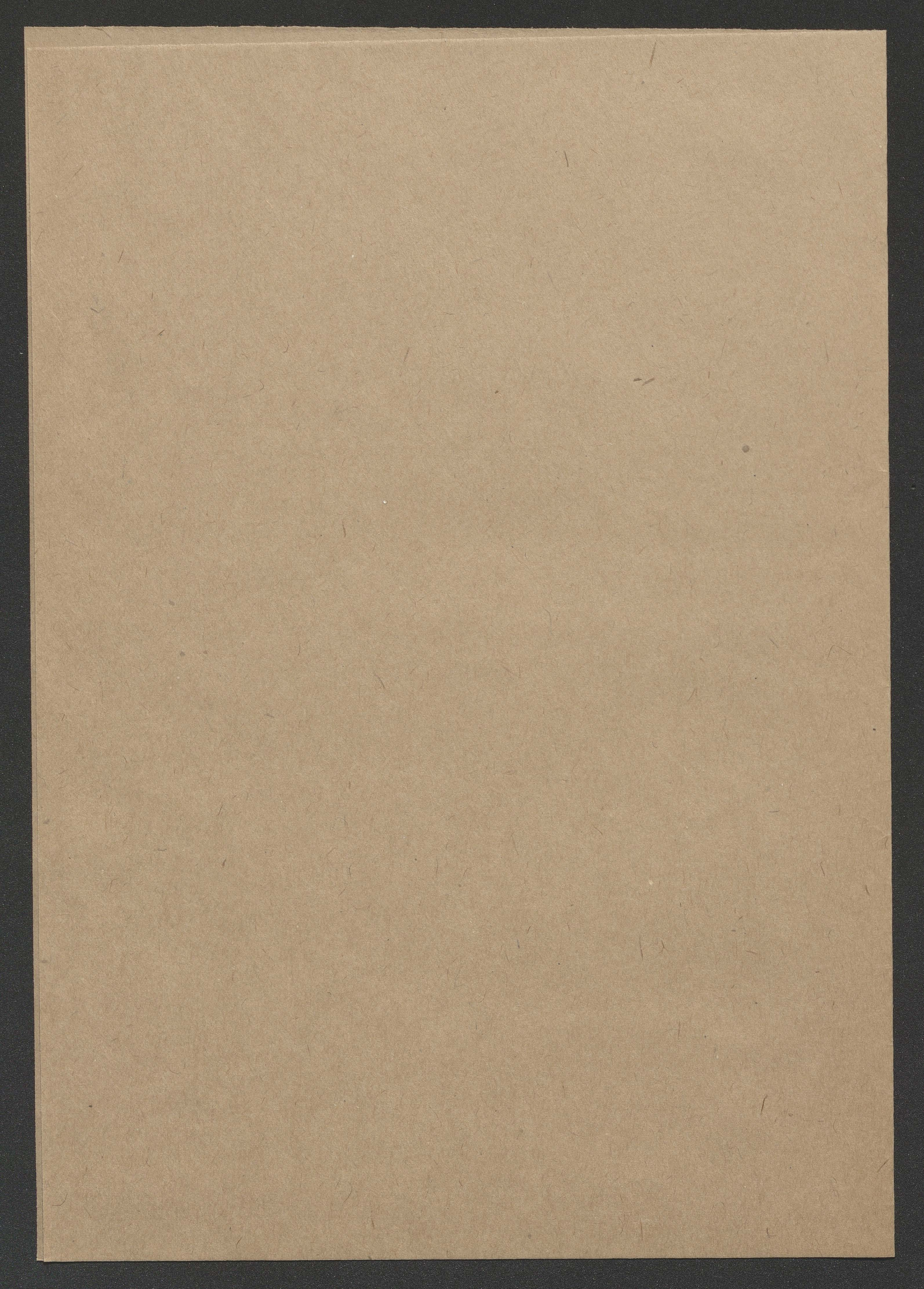




M. Smoluchowski

Üb. d. zeitliche Veränderlichkeit - -



Über die zeitliche Veränderlichkeit der Gruppierung von Emulsionsteilchen und die Reversibilität der Diffusionserscheinungen.*)

von

M. v. Smoluchowski

Physikalische Zeitschrift.
Manuscript Nr. 3777
Für Nr. ....
Figuren: —
Eingegangen: 1. IX. 15
Korrektur an: Wegl. Schluß des Manuskriptes.

§1. Problemstellung. Die bisherigen Untersuchungen**) über Dichte- und Konzentrationsschwankungen von Gasen, kolloidalen Lösungen und Emulsionen waren auf Ermittelung des Gesetzes gerichtet, welches die Wahrscheinlichkeit einer gewissen Abweichung von vollständig homogener Teilchenverteilung bestimmt. Im Grenzfalle eines idealen Gases, beziehungsweise einer verdünnten Emulsion, gilt hiefür, wie ich seinerzeit gezeigt habe, das einfache Gesetz:

$$W(n) = e^{-\nu} \frac{\nu^n}{n!} \qquad \text{---- (1)}$$

wo ν die bei homogener Verteilung auf das betrachtete Volum entfallende Teilchenzahl, n jene Anzahl bedeutet, deren Wahrscheinlichkeit erwogen wird.

Daraus folgt für das mittlere Schwankungsquadrat der prozentuellen Verdichtung δ die seitdem viel benützte Formel:

$$\delta^2 = \overline{\left(\frac{n-\nu}{\nu}\right)^2} = \frac{1}{\nu} \qquad \text{------ (2)}$$

welche, ebenso wie (1) an verschiedenerlei verdünnten Emulsionen sowohl mittels subjektiver Zählungen (Svedberg, Westgren, Iljin) wie auch photographischer Aufnahmen (Perrin und Costantin) experimentell bestätigt worden ist.

Als Beispiel, welches uns auch weiterhin als Anhaltspunkt dienen wird, mag eine von Svedberg***) explizite mitgeteilte Zahlenreihe dienen, welche die Anzahl von Teilchen angibt, die in einer 2μ dicken Schichte einer kolloidalen Goldemulsion bei intermittierender Beleuchtung (in Intervallen von $\frac{1}{39}$ Minute) beobachtet wurden. Diese Zahlenreihe, von der hier nur der Anfang angeführt sei: 1 2 0 0 0 2 0 0 1 3 2 4 1 2 3 1 0 2 1 1 1 1 3 1 1 2 5 1 .... zeigt, dass die Teilchenzahl in diesem Falle sehr rasch schwankt. Wird dagegen die Zähigkeit

---

*) Auszugsweise (vom Verf.) mitgeteilt nach zwei Arbeiten, von denen die eine in den Wien. Ber. 123, 2381, 1914 erschienen ist, die andere ebendaselbst Bd. 124 (1915) erscheinen wird.

**) Literaturangaben: M. v. Smoluchowski, Phys. ZS. 13, 1069, 1912; Th. Svedberg, Jahrb. d. Radioakt. 10, 467, 1913
Siehe ausserdem: R. Lorenz u. W. Eitel, Z. f. phys. Chem. 87, 293, 434, 1914; R. Costantin, C. R. 158, 1341, 1914.

***) Th. Svedberg, Z. f. phys. Chem. 77, 147, 1911.

des flüssigen Mediums durch Zusatz von Zucker, Glyzerin, Harnstoff u. dergl. erhöht, so bleibt zwar die Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Zahlen (1) und der Betrag der mittleren Abweichung unverändert, aber die Geschwindigkeit der Schwankungen ist stark herabgesetzt.

Als Mass dieser zeitlichen Veränderlichkeit der Teilchenzahl, welche offenbar mit der Geschwindigkeit der Brown'schen Bewegung der Teilchen zusammenhängt, setzt man am besten den durchschnittlichen Betrag des Quadrates des Unterschieds je zweier aufeinanderfolgender Zahlen fest.

Das Problem, welches durch dieses Beispiel nahegelegt wird, besteht nun darin, die Grösse dieses Änderungsquadrates sowie überhaupt die relative Häufigkeit einer jeden vorgegebenen Änderung der Teilchenzahlen zu bestimmen. Es ist das ein ~~Problem~~ wesentlich schwierigeres Problem als das vorher besprochene, denn während die Grösse der Schwankungen von einem ganz allgemeinen Verteilungsgesetz der statistischen Mechanik beherrscht wird, hängt die Schwankungsgeschwindigkeit von der Art der Schwankungen und dem individuellen Charakter des betreffenden Systems ab.

In dem einfachsten Spezialfall, nämlich für astatische Systeme, ist die Lösung durch die Formeln der gewöhnlichen Brown'schen Bewegung gegeben. Ausserdem war bisher noch ein zweites Beispiel*) gelöst, betreffend Systeme in welchen Stabilität durch eine elastische Kraft hervorgerufen wird. Dasselbe bietet insofern ein theoretisches Interesse, da man daran zum ersten Mal den allmähligen Übergang von makroskopisch irreversiblem Verhalten zu den ungeordneten Molekularbewegungen verfolgen konnte, ist aber experimentell bisher nicht realisiert worden.

§2. Ableitung der Grundformeln. In dem vorliegenden Falle untersuchen wir vorerst, mit welcher Wahrscheinlichkeit $W_n(+k)$ zu erwarten ist, dass eine in dem betrachteten Volum anfangs vorhandene Teilchenzahl n nach Ablauf eines gegebenen Zeitintervalles um k Einheiten wachse. Eine solche Änderung kommt auf n verschiedene Arten zustande, welche auf Austritt von i inneren Teilchen und zugleich Eintritt von $(i+k)$ äusseren Teilchen beruhen. Wenn die Wahrscheinlichkeiten dieser Austritt- und Eintritt-Ereignisse durch A_i bezw. E_i bezeichnet werden, gilt infolge der Unabhängigkeit der Bewegungen der einzelnen Teilchen:

$$W_n(+k) = \sum_{i=0}^{i=n} A_i E_{i+k} \qquad (3)$$

Um nun die A Glieder zu berechnen, nehmen wir vorerst an, dass sich in der betrachteten Schichte anfangs ein einziges Teilchen befinde; dann sind für dasselbe alle Abszissen von $x=0$

*) M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie 1913 p. 418, Göttinger Vorträge ü. kinet. Theorie, Leipzig 1914 p. 87.

bis $x = h$ gleichwahrscheinlich. Da nun gemäss den Formeln für Brown'sche Bewegung die Wahrscheinlichkeit, dass während der Zeit t eine Verschiebung $\xi \ldots \xi + d\xi$ erfolge, gegeben ist durch:

$$W(\xi)\,d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}}\, d\xi \qquad \text{------ (4)}$$

wo der Diffusionskoeffizient D im Falle kugelförmiger Teilchen sich aus der Relation bestimmt:

$$D = \frac{HT}{N}\,\frac{1}{6\pi\mu a}$$

so wird die Wahrscheinlichkeit für den Austritt jenes Teilchens aus der Schichte h nach der einen oder anderen Seite hin bestimmt sein durch:

$$P = 2\int_0^h dx \int_x^\infty W(\xi)\,d\xi = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\beta e^{-y^2}dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}}\left[1 - e^{-\beta^2}\right] \qquad \text{--- (5)}$$

wobei zur Abkürzung $\beta = \frac{h}{2\sqrt{\pi D t}}$ gesetzt ist.

Wenn aber in jener Schichte anfangs nicht eines sondern n Teilchen vorhanden sind, so wird die Wahrscheinlichkeit, dass i beliebige darunter austreten und die übrigen $(n-i)$ in derselben verbleiben, mit Rücksicht auf alle möglichen Kombinationen betragen:

$$A_i = \binom{n}{i} P^i (1-P)^{n-i} \qquad \text{------ (6)}$$

Wäre uns andererseits die anfängliche Anzahl der Teilchen n gar nicht gegeben, sondern wollte man unter Voraussetzung eines stationären Zustands berechnen, mit welcher Wahrscheinlichkeit im Allgemeinen der Austritt von m Teilchen in der Zeit t zu erwarten ist, so würde hiefür mit Rücksicht auf das Verteilungsgesetz (1) resultieren:

$$\bar{A}_m = \sum_{n=m}^{\infty} W(n)\, A_m = \frac{(\nu P)^m}{m!}\, e^{-\nu P} \qquad \text{------ (7)}$$

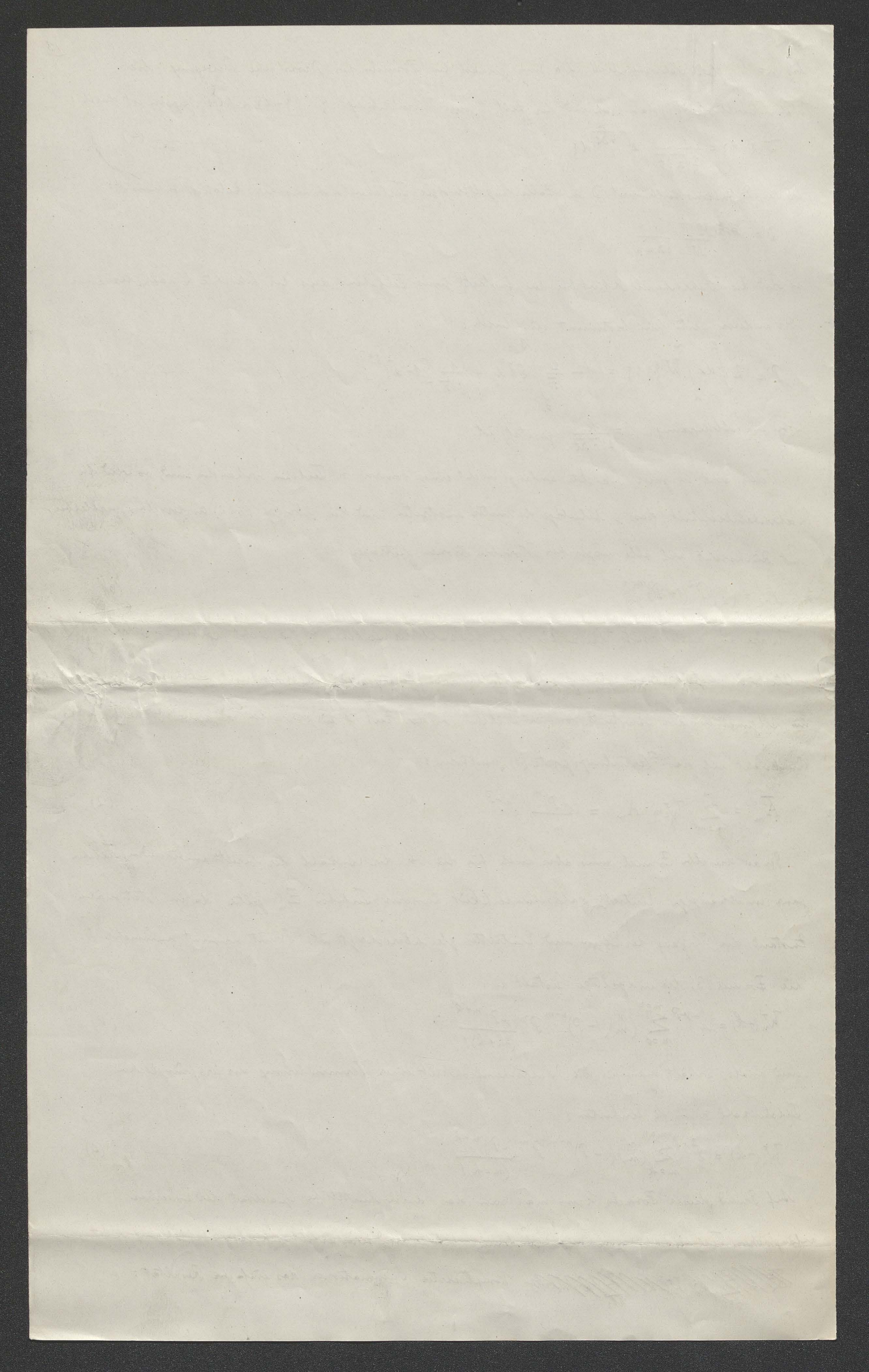
Genau dieselbe Formel muss aber auch für die von der Anzahl der bereits anwesenden Teilchen ganz unabhängige Eintrittswahrscheinlichkeit äusserer Teilchen E_m gelten, da im stationären Zustand der Vorgang des Aus- und Eintrittes gleichberechtigt ist. Somit nimmt nunmehr die Formel (3) die endgiltige Gestalt an:

$$W_n(+k) = e^{-\nu P}\sum_{m=0}^{m=n}\binom{n}{m}(1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!} \qquad \text{-------- (8)}$$

und analog erhält man für die Wahrscheinlichkeit einer Verminderung der ursprünglichen Teilchenzahl n um k Einheiten:

$$W_n(-k) = e^{-\nu P}\sum_{m=k}^{m=n}\binom{n}{m}(1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!} \qquad \text{-------- (9)}$$

Auf Grund dieser Formeln kann man nun das durchschnittliche Quadrat der zu einer anfänglichen Teilchenzahl n gehörigen Änderung bilden und zwar ergibt sich nach Ausführung recht komplizierter Summationen das einfache Resultat:



$$\overline{\Delta_n^2} = [(n-\nu)^2 - n]\, P^2 + (n+\nu)\, P \qquad (10)$$

woraus schliesslich für eine unbestimmte Anfangszahl n mit Rücksicht auf (1) das allgemeine Änderungsquadrat resultiert:

$$\overline{\Delta^2} = \sum W(n)\, \overline{\Delta_n^2} = 2\nu P \qquad (11)$$

In ähnlicher Weise erhält man den durchschnittlichen Betrag der im Intervall t erfolgenden Änderung:

$$\overline{\Delta_n} = (\nu - n)\, P \qquad (12)$$

Lässt man aber hiebei sämmtliche Zahlen n nach Massgabe des Häufigkeitsgesetzes (1) zu, so resultiert natürlich der allgemeine Durchschnittswert Null: $\overline{\Delta} = 0$.

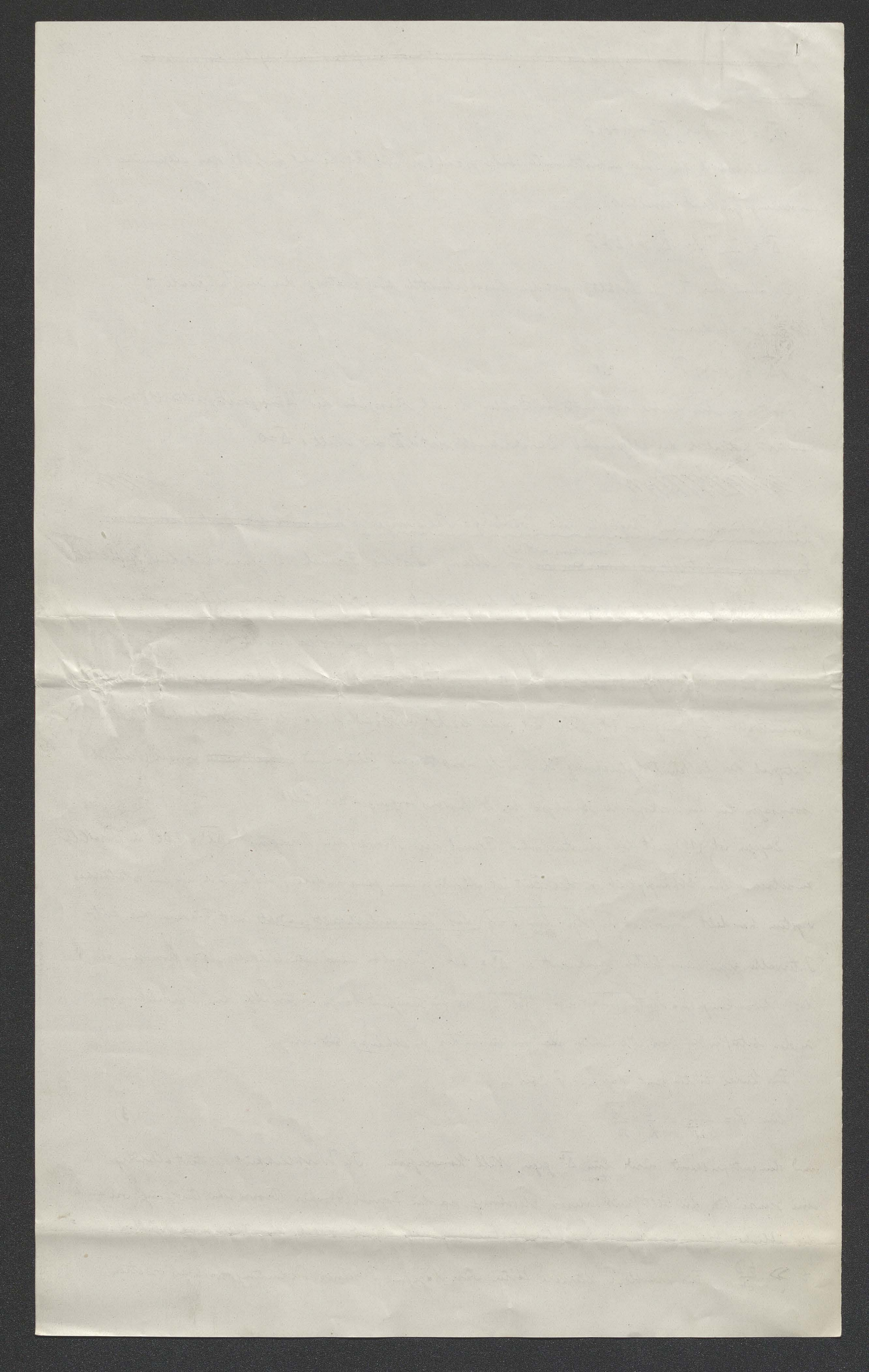
§ 3. Diskussion und Vergleich mit Svedberg's Messungen. Bemerkenswert ist vor Allem, dass die Formel (12) genau mit dem Resultate übereinstimmt, welches für unseren Fall die gewöhnliche Diffusionstheorie liefert, wenn man die in der Zeit t erfolgende Änderung des Inhaltes einer Schichte h berechnet, welche anfänglich die gleichförmige Konzentration $\frac{n}{h}$ besitzt und von einem unbegrenzten Medium anderer Konzentration $\left(\frac{\nu}{h}\right)$ umgeben ist. Dies ist auch leicht verständlich, da die Formel (1) das Quellen-Integral der Differentialgleichung der Diffusionstheorie bildet und unser Beispiel sozusagen die mikroskopische Analyse des Diffusionsvorganges darstellt.

Dagegen ist (11) mit der Einstein'schen Formel der Brown'schen Bewegung $\overline{\Delta x^2} = 2Dt$ in Parallele zu setzen. Die Abhängigkeit von der Zeit ist allerdings eine ganz andere; da es sich um ein stationäres System handelt, konvergiert (infolge $\lim_{t=\infty} P = 1$) das Veränderlichkeitsquadrat mit Wachsen der Zeit-Intervalle gegen einen festen Grenzwert: $\overline{\Delta^2} = 2\nu$. Derselbe muss natürlich doppelt so gross sein als das Schwankungsquadrat $\overline{(n-\nu)^2} = \nu$ (Vgl. 2), da für genügend lange Intervalle die Schwankungen in den betreffenden zwei Momenten von einander unabhängig werden.

Für kurze Zeiten geht dagegen P über in:

$$\lim P = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} = \frac{2}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \qquad (13)$$

und dementsprechend würde $\lim_{t=0} \overline{\Delta^2}$ gegen Null konvergieren. In Wirklichkeit existiert allerdings eine Grenze für die Giltigkeit dieser Gleichung, da die Formel (4) für Brown'sche Bewegung, wie auch die übliche Diffusionstheorie, nur für Zeiten anwendbar sind, welche die Bedingung erfüllen: $t \gg \frac{6D}{c^2}$. Für erheblich kürzere Zeiten wäre dagegen P seiner Bedeutung nach zu ersetzen



durch den Ausdruck: $\lim_{t\to\infty} P = \frac{2Ct}{h\sqrt{6\pi}}$ *) ---- ---- (14)

Um nun eine Vergleichung unserer Theorie mit dem Svedberg'schen Zahlenmaterial auszuführen, bilden wir die Quadratsumme der Differenzen je zweier aufeinanderfolgender Zahlen der eingangs erwähnten Zahlenreihe, was $\overline{\Delta^2} = 2{\cdot}25$ ergibt; mit Rücksicht auf (11) und den Wert des Zahlenmittels $\nu = 1{\cdot}55$ sollte also der Austrittskoeffizient $P = 0{\cdot}726$ betragen. Andererseits folgt aus der Formel (4) für $\mu = 0{\cdot}0107$, $a = 19\,\mu\mu$, $N = 6{\cdot}06 . 10^{23}$ der Wert des Diffusionskoeffizienten der Goldteilchen $D = 1{\cdot}04 . 10^{-7}$ und hieraus erhält man mittels näherungsweiser Lösung von (5) die theoretischen Werte $\beta = 0{\cdot}25$ und $P = 0{\cdot}86$.

Da die als Grundlage der Rechnung dienenden Grössen nur beiläufig bestimmt wurden, ist die Übereinstimmung wohl ganz genügend zu nennen, umsomehr als Svedberg bei jenen mittels Keimflüssigkeit hergestellten Goldsolen eine wahrscheinlich infolge Abweichung der Teilchen von der Kugelgestalt herrührende Verlangsamung der Brown'schen Bewegung konstatierte, die hier in dem eben beobachteten Sinne wirken müsste.

Wollen wir nun auch die Formel (10), sowie die Grundformeln unserer Theorie (8)(9) kontrollieren, so legen wir am besten eine Statistik der 512 in jener Reihe enthaltenen Ambo-Gruppen (bestehend aus je zwei aufeinanderfolgenden Zahlen) an. Die Ergebnisse derselben, nämlich die experimentellen Anzahlen der verschiedenen nm-Gruppen sind in der Tafel I verzeichnet **) und zum Vergleich sind die unter Annahme des Wertes $P = 0{\cdot}726$ theoretisch zu erwartenden Werte daruntergesetzt. Letztere resultieren offenbar aus dem Produkt der Gesamtzahl der Gruppen mit der nach (1) zu berechnenden Wahrscheinlichkeit $W(n)$, dass die Zahl n erscheine, und mit der durch (8)(9) bestimmten Wahrscheinlichkeit $W(n,m)$, dass hierauf die Zahl m folge.

Hiebei gilt also für $m > n$: $W(n,m) \equiv W_n(+(m-n))$

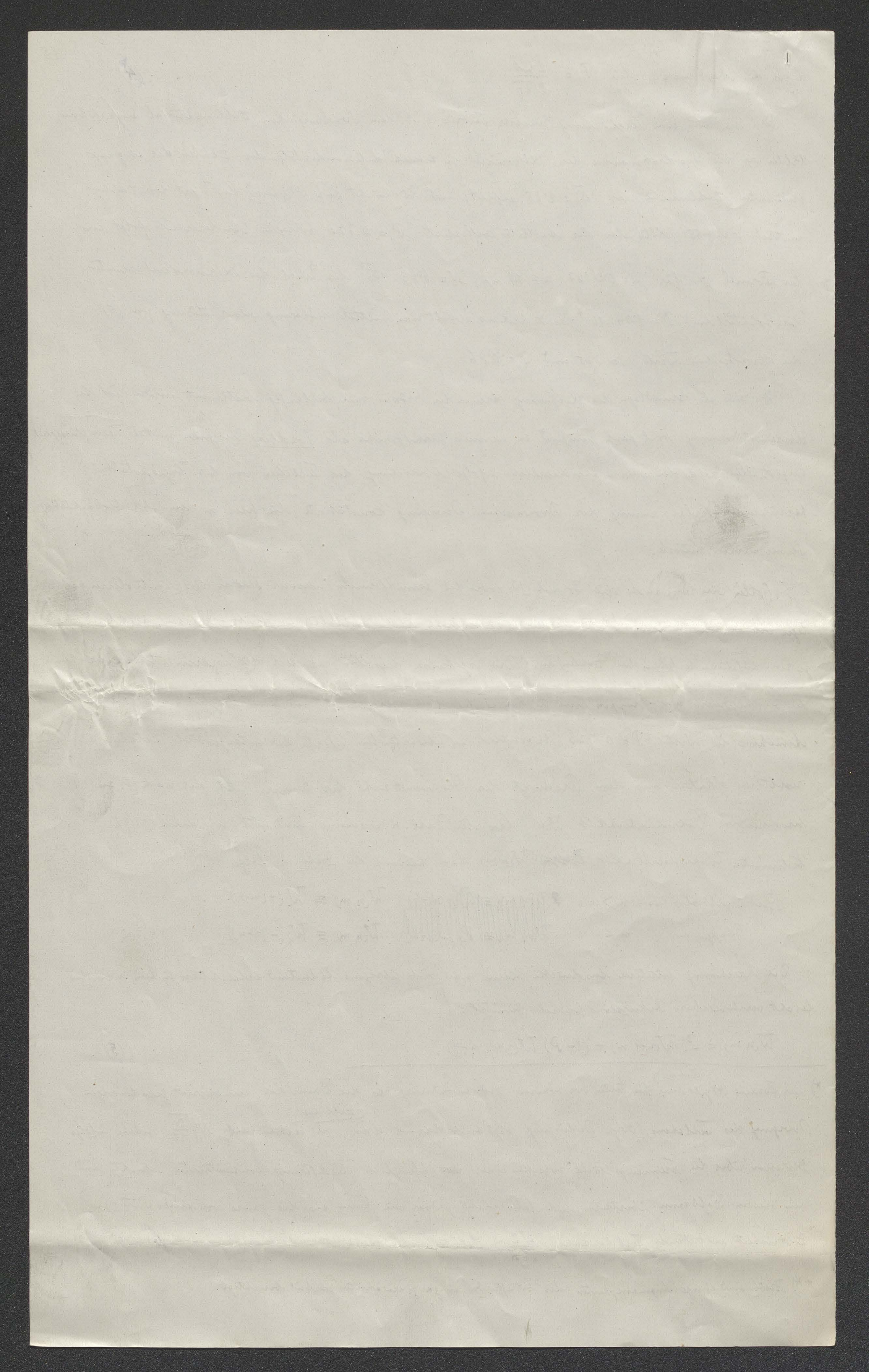
dagegen für $m < n$: $W(n,m) \equiv W_n(-(n-m))$

Die Berechnung letzterer Ausdrücke kann man sich übrigens bedeutend erleichtern, indem man die leicht verifizierbare Rekursionsformel benützt:

$$W(n,m) = P . W(n-1,m) + (1-P)\, W(n-1, m-1) \quad \text{---- (15)}$$

*) Die Formel (4) gilt nämlich nur für Zeiten von höherer Grössenordnung als die Dauer der „annähernd geradlinigen Bewegung" des Teilchens. Obige Bedingung folgt auch daraus, dass die (Zahl der) Teilchen $N\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$, welche infolge Diffusion über die Trennungsfläche zwischen einer anfänglich gleichförmig konzentrierten Schichte und dem leeren Halbraum übertreten, jedenfalls nicht grösser sein kann als die ganze von einer Seite pro Zeiteinheit anstossende Teilchenzahl $\frac{NC}{\sqrt{6\pi}}$. Letzterer Ausdruck tritt in dem Grenzwert (14) auf.

**) Hiebei sind einige Ungenauigkeiten der betreffenden eingangs erwähnten Arbeit berichtigt.



Auf Grund jener Statistik ermittelt man sodann die Werte $\overline{\Delta_n^2}$, indem man für jedes n das Quadratmittel der Differenzen desselben in Bezug auf die nachfolgenden m bestimmt. Die so erhaltenen experimentellen Werte sind zum Vergleich mit den nach Formel (10) berechneten in der Tabelle II zusammengestellt.

I. Häufigkeitszahlen der verschiedenen Gruppen (n m)

	m =	0	1	2	3	4	5	6	7
n = 0	exp.	45	35	19	7	5	—	—	—
	ber.	35·3	39·7	22·3	8·3	2·4	0·5	0·1	
1	exp.	40	55	40	17	10	1	—	1
	ber.	39·7	59·6	42·0	18·9	6·2	1·6	0·3	0·1
2	exp.	19	42	35	24	6	2	1	—
	ber.	22·3	42·0	36·3	19·5	7·5	2·2	0·5	
3	exp.	6	23	22	13	5	—	—	—
	ber.	8·3	18·9	19·5	12·5	5·6	2·9	0·5	
4	exp.	2	8	10	4	6	2	—	—
	ber.	2·4	6·2	7·5	5·6	2·9	1·1	0·3	
5	exp.	—	1	2	2	—	—	—	—
	ber.	0·5	1·6	2·2	1·9	1·1	0·5	0·2	

II. Werte des Änderungsquadrates $\overline{\Delta_n^2}$.

n =	0	1	2	3	4	5
$\overline{\Delta_n^2}$ exp.	2·29	1·77	1·55	2·51	4·70	8·40
$\overline{\Delta_n^2}$ ber.	2·39	1·48	1·63	2·83	5·08	8·39

Die Übereinstimmung des theoretischen und experimentellen Zahlen beider ist wohl sehr befriedigend, sogut als man es bei der nicht sehr grossen Anzahl von Beobachtungen und dem hiedurch gesteigerten Einfluss zufälliger Abweichungen nur erwarten kann.

§4. Begriff der Wiederkehrzeit. Reversibilität der Diffusion. Durch Vergleich der Entwicklungen (8) (9) kann man leicht nachweisen, dass die Identität besteht: $W(n\,m) \equiv W(m\,n)$, dass also in der Tabelle I die beiderseits der Diagonale 00 – 55 symmetrisch ~~gelegenen~~ liegenden Werte gleich sind. Wie also von vornherein zu erwarten war, ist im stationären Zustand die Wahrscheinlichkeit, dass auf eine Teilchenzahl n ein m folge, ebenso gross wie die Wahrscheinlichkeit, dass jener Zahl n in einem gleich grossen Zeitintervall ein m vorausgegangen sei. Darin äussert sich offenbar die Umkehrbarkeit der Zeitfolge, welche von Loschmidt als allgemeine Eigenschaft der konservativen Systeme erkannt worden war. Derartige diffusive Konzentrationsänderungen sind also natürlich immer prinzipiell reversibel.

Dass die Diffusion trotzdem unter gewissen Bedingungen scheinbar in irreversibler Weise verläuft, können wir begreifen, wenn wir die Länge der Wiederkehrzeit ~~eines physikalisch beobachtbaren Zustandes~~ berechnen. Unter „durchschnittlicher Wiederkehrzeit" eines physikalisch beobachtbaren Zustandes, der durch einen gewissen Parameterwert gekennzeichnet ist, wollen wir nämlich die Länge des Zeitraumes verstehen, welcher durchschnittlich vom Aufhören jenes Zustands bis zu dessen nächsten Wiedereintritt verfliesst*) (wobei die Durchschnittsbildung sich auf sämmtliche Eintritts-Ereignisse bezieht).

Ziehen wir also einen bestimmten Wert n der Teilchenzahl in Betracht; es sei dann N_k die innerhalb eines gewissen, sehr langen Zeitabschnittes auftretende Anzahl Fälle, welche durch gerade $(k-1)$ fache Wiederholung der betreffenden Zahl charakterisiert sind und analog sei M_k die Anzahl der Fälle, wo die betreffende Zahl gerade während k Intervalle nicht erscheint. Dann wird jene Wiederkehrzeit Θ_1 (welche auch als durchschnittliche Dauer des Nicht-n-Zustandes bezeichnet werden könnte) dargestellt durch:

$$\Theta_1 = \tau \, \frac{M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \cdots}{M_1 + M_2 + M_3 + \cdots} \qquad (16)$$

wo τ die Dauer eines Intervalles bedeutet.

Andererseits lässt sich die Grösse $W(n)$, sowie die Wahrscheinlichkeit $W_n(0)$, dass ein schon vorhandener n-Wert im nächsten Intervalle wiederum auftrete, ausdrücken durch:

$$W(n) = \frac{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \cdots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \cdots \quad M_1 + 2M_2 + 3M_3 + \cdots} \qquad (17)$$

$$W_n(0) = \frac{N_2 + 2N_3 + 3N_4 + \cdots}{N_1 + 2N_2 + 3N_3 + \cdots} \qquad (18)$$

~~wobei die Summen alle von k=1 bis zum grösst möglichen k Wert~~

Wenn man nun berücksichtigt, dass $\sum N_k = \sum M_k$ sein muss, so ergibt sich aus diesen drei Formeln der von uns gesuchte Wert der Wiederkehrzeit:

$$\Theta_1 = \frac{\tau}{W(n)} \, \frac{1 - W(n)}{1 - W_n(0)} \qquad (19)$$

Auch diese Formel kann an der Svedberg'schen Zahlenreihe geprüft werden, und zwar ergibt die empirische Bestimmung von Θ_1 auf Grund der Definition (16) und die Berechnung nach (19) bei Annahme der Intervalldauer τ als Einheit, folgendes Bild:

$n =$	0	1	2	3	4
Θ_1 exp.	4·48	3·09	3·98	7·13	16·0
Θ_1 ber.	5·54	3·16	4·05	8·09	20·9

*) In etwas abweichender Weise habe ich diesen Begriff loc. cit. (Göttinger Vorträge p. 110) eingeführt; obige Fassung ist wohl geeigneter. Der von Boltzmann für einen gewissen Fall berechnete Poincaré'sche Quasi-Periodizitäts-Zyklus hat demgegenüber nur eine abstrakte Bedeutung, da bei demselben die physikalisch nicht beobachtbare Individualität der Moleküle eine wesentliche Rolle spielt.

Diese Vergleichung ist aus leicht ersichtlichen Grunde mehr von zufälligen Fehlen*) beeinflusst als die Tabellen I, II, aber im Allgemeinen wird die Grössenordnung und der theoretische Verlauf genügend bestätigt.

Die grösste Zahl welche unter den 518 von Svedberg gemessenen vorkam, war 7.

Nun wollen wir berechnen, in welchen Zeiträumen man erwarten könnte, die Wiederholung eines mehr abnormalen (Anfangs-)Zustandes, beispielsweise der Zahl 17, konstatiren zu können. Für solche Fälle reduziert sich (19) infolge der Kleinheit von $W_n(0)$ und $W(n)$ auf:

$$\theta_1 = \frac{\tau}{W(n)} \qquad (20)$$

und dies ergibt für $n = 17$ einen Zeitraum von $10^{13}\tau$, d.i. zirka 500.000 Jahre, falls man die Messungen in demselben Tempo fortsetzen würde, wie es Svedberg tat. Bei einem so abnormalen Anfangswert wäre man also ganz berechtigt, die Diffusion der kolloidalen Lösung als irreversibel anzusehen, da man eine Wiederkehr des Anfangszustands nie erleben würde.

Nun überlegen wir noch, wie sich die Sache ändern würde, falls man an Stelle der intermittierenden eine kontinuierliche Beobachtungsmethode anwenden würde. Die praktische Ausführung wäre in jenem Beispiele wohl sehr schwierig, da bei dauernder Beleuchtung das menschliche Auge den rascheren Teilchenverschiebungen doch gar nicht zu folgen vermöchte, aber uns interessiert vorderhand nur die prinzipielle Seite der Frage.

Für kurze Intervalle τ geht (8)(9) über in

$$\lim W_n(0) = 1 - (n+\nu)P \qquad (21)$$

somit würde die Formel (19) auf Grund von (13) für die Wiederkehrzeit den Grenzwert Null ergeben. Es wurde jedoch schon oben darauf hingewiesen, dass für so kurze Zeiten die Formel (14) an Stelle von (13) zu treten hat und hierdurch geht (19) über in:

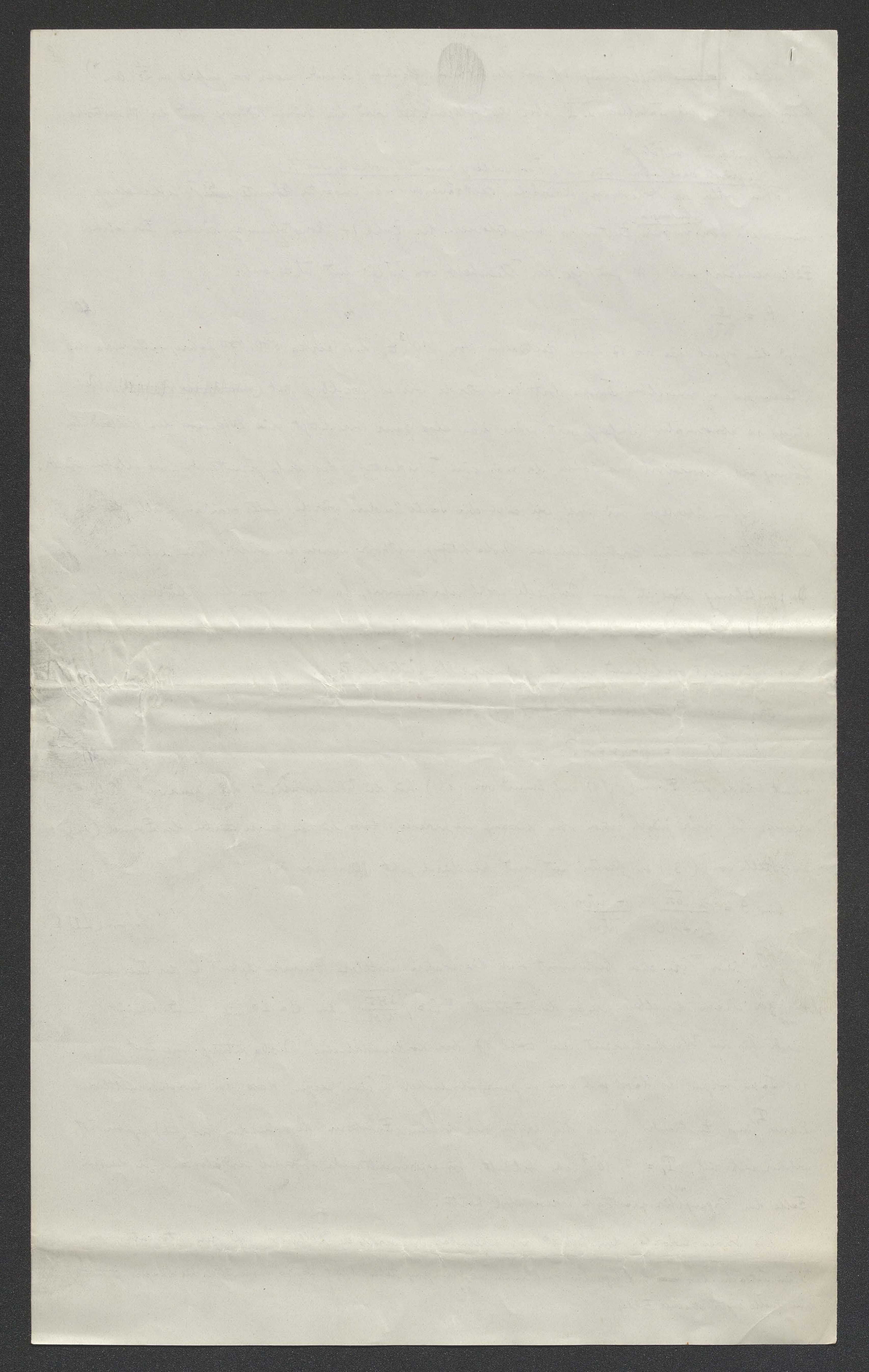
$$\lim \theta_1 = \frac{h\sqrt{6\pi}}{2(n+\nu)C} \quad \frac{1 - W(n)}{W(n)} \qquad (22)$$

In jenen Versuchen bestimmt sich die wahre mittlere Geschwindigkeit C der Teilchen aus der Masse derselben gemäss der Formel: $C = \sqrt{\frac{3HT}{NM}}$ zu $C = 2{\cdot}6 \frac{cm}{sek.}$, und hiermit würde für die Wiederkehrzeit der Zahl 17 bei kontinuierlicher Beobachtung eine Zeit von 161 Tagen folgen. Es lässt sich aber in ganz ähnlicher Weise zeigen, dass die durchschnittliche Dauer T_1 jenes Zustandes durch den ersten der beiden Faktoren des Ausdruckes (22) gegeben ist, welcher sich auf $T_1 = 9.10^{-7}$ Sek. beläuft. Ein experimentierender Physiker würde also auch in diesem Falle den Vorgang wohl für praktisch irreversibel halten.

Die Grenze zwischen dem Gebiet der scheinbar irreversiblen Diffusion und den automatischen

---

*) Die Tatsache, dass uns nur begrenzte Zahlenreihen zur Verfügung stehen, bildet überdies, namentlich für längere θ Zeiten, eine Quelle systematischer Fehler.



Konzentrationsschwankungen ist aber noch weit schärfer ausgeprägt, wenn es sich nicht um einige ~~w~~ wenige Teilchen, sondern um grosse Molekülzahlen handelt, wie solche bei makroskopischen Erscheinungen in Betracht kommen. Dies sehen wir an folgendem, die Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff betreffenden Beispiel. Denken wir uns in atmosphärischer Luft von normaler Dichte eine Kugelfläche vom Radius a gezogen und fragen wir, innerhalb welcher Zeiträume eine teilweise Entmischung von selbst einzutreten pflegt, so zwar dass der Sauerstoff in jenem Volum eine um 1% höhere Konzentration annimmt als die normale.

Die Anzahl der Moleküle, welche jene Kugelfläche pro Zeiteinheit von Innen nach Aussen oder umgekehrt durchstossen, ist $\frac{(n+\nu)\,C\sqrt{3}}{a\sqrt{2\pi}}$ (wenn n die momentane Anzahl der ~~[illegible]~~ O_2-Moleküle in der Kugel, ν die normale Anzahl derselben bedeutet). Somit ist — in Analogie zum vorhergehenden Falle — der reziproke Wert dieses Ausdruckes gleichbedeutend mit der durchschnittlichen Dauer des n-Zustands und die durchschnittliche Wiederkehrzeit nimmt bei Einsetzen der Näherungsentwickelung für das $W(n)$ der Formel (1) die Gestalt an:

$$\theta_1 = \frac{a\pi}{C\sqrt{3\nu}}\, e^{\frac{\nu\delta^2}{2}} \qquad \text{--- (23)}$$

Setzt man also die Zahl der Gasmoleküle pro Volumeinheit gleich 3.10^{19} und nimmt man $C = 4{\cdot}8.10^4$, $\delta = 0{\cdot}01$ an, so folgen für verschiedenen grosse Kugelflächen Werte von folgender Grössenordnung:

$a =$	1	3.10^{-5}	$2{\cdot}5.10^{-5}$	1.10^{-5} cm.
$\theta_1 =$	$10^{(10^{14})}$	10^{6}	1	10^{-11} Sek.

Diese kolossalen Unterschiede in den Wiederkehrzeiten jenes teilweisen Entmischungszustandes erklären uns hinreichend, warum man die Diffusion von O_2 und N_2 für sichtbare Raumteile als ganz irreversibel betrachten darf, während sie in mikroskopisch kleinen Gebieten durchaus nur den reversibeln Charakter der zufällig wechselnden Konzentrationsschwankungen zur Schau trägt.

Da für das Resultat wesentlich der Exponentialfaktor massgebend ist, kann man mit einer gewissen, sehr rohen Annäherung auch sagen: der Diffusionsverlauf erweckt den Schein thermodynamischer Irreversibilität, falls der Ausgangszustand erheblich ausserhalb des Bereiches der mittleren Konzentrationsschwankung $\delta = \frac{1}{\sqrt{\nu}}$ fällt. Der Betrag der mittleren Schwankung eines Parameters gibt auch in anderen Fällen einen ungefähren Anhaltspunkt über

*) Dieses Problem war schon öfters aufgeworfen worden (z.B. Boltzmann Ann. d. Phys. 60, 392, 1897). Den ersten provisorischen Versuch einer quantitativen Schätzung hatte ich von einer anderen, mehr hypothetischen Grundlage ausgehend a.a.O. gegeben; das allgemeine Bild stimmt der Grössenordnung nach ungefähr überein

den Bereich der Irreversibilität.

Bei präziserer Ausdrucksweise muss man sich aber an die Regel halten: $\left.\begin{matrix}\text{Irreversibel}\\ \text{Reversibel}\end{matrix}\right\}$ erscheint ein Vorgang, wenn der Anfangszustand eine im Verhältnis zur Beobachtungsdauer $\left\{\begin{matrix}\text{lange}\\ \text{kurze}\end{matrix}\right\}$ Wiederkehrzeit besitzt. Diese Regel ist gleichzeitig für die Gültigkeitsgrenzen des Entropiesatzes massgebend, da die Behauptung von dem fortwährenden Wachsen der Entropie nur in dem irreversiblen Bereich (und auch da nur scheinbar) berechtigt ist.

Ausser in der hier betrachteten Weise kann man übrigens das Problem auch etwas anders formulieren, wenn man nämlich den anfänglichen Zustand des Systems unbestimmt lässt und nur annimmt, dass derselbe dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Ob dann ein gewisser – eventuell thermodynamisch abnormaler – Zustand innerhalb der zu Gebote stehenden Zeit von selbst eintreten dürfte, beurteilt man nach der Länge der „wahrscheinlichen Erwartungszeit" desselben. Darunter verstehen wir den Durchschnitt der Zeiträume, welche von einem beliebigen Nicht-n-Zustand an bis zum nächsten Eintritt des n-Zustandes verstreichen (wobei die Durchschnittsbildung sich auf sämmtliche Zeitpunkte bezieht, wo ein Nicht-n-Zustand herrscht).

Für jene wahrscheinliche Erwartungszeit θ_2 leiten wir, im Gegensatz zu (16), die Definitionsgleichung ab:

$$\theta_2 = \tau \frac{M_1 + (1+2) M_2 + (1+2+3) M_3 + \dots}{M_1 + 2M_2 + 3 M_3 + \dots} \qquad \text{------ (24)}$$

doch ist die Berechnung solcher Ausdrücke wesentlich komplizierter. Daher soll auf dieselbe hier nicht näher eingegangen werden, umsomehr als in einer zahlreichen Klasse von Fällen θ_2 sich ohnehin auf θ_1 reduziert.*)

Zusammenfassung: 1). Es werden Formeln entwickelt, welche in Übereinstimmung mit den Svedberg'schen Messungen die zeitliche Veränderlichkeit der Konzentrationsschwankungen einer kolloidalen Lösung darstellen.

2). Es wird der Begriff der durchschnittlichen Wiederkehrzeit definiert und hiedurch wird ein Kriterium für die Gültigkeitsgrenzen des thermodynamischen Irreversibilitätsbegriffes gewonnen, welches auch den Reversibilitätsbereich der Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff genau umgrenzt.

Wien, im August 1915.

*) Weitere diesbezügliche Einzelheiten werden in der zweiten der beiden eingangs erwähnten Arbeiten besprochen.

Adresse d. Verf.: Prof. M. Smoluchowski, Wien XVIII Pötzleinsdorfer Strasse 130 } bis Ende September

Krakau, Studencka 27 } von Anfang Oktober an

Für Physik. Zeitschr. abgesandt 30/8 1915

[67 Phys. Zeit. 1915 s. 321–]

Über die zeitliche Veränderlichkeit der Gruppierung von Emulsionsteilchen und die Reversibilität der Diffusionserscheinungen.

(§ 1. Problemstellung.)

Die bisherigen Untersuchungen über *) Dichte- und Konzentrations-Schwankungen von Gasen, kolloidalen Lösungen und Emulsionen waren auf Ermittlung des Gesetzes gerichtet, welches die Wahrscheinlichkeit einer gewissen Abweichung von vollständig homogener Teilchenverteilung bestimmt, sowie auf Anwendung jenes Gesetzes auf gewisse (Opaleszenz-)Erscheinungen, welche durch jene Schwankungen hervorgebracht werden. Im Grenzfalle eines idealen Gases, beziehungsweise einer verdünnten Emulsion, gilt für jene Wahrscheinlichkeit wie ich 1904 gezeigt habe:

*)

das einfache Gesetz:

$$W_{(n)} = e^{-\nu} \frac{\nu^n}{n!} \quad - - - - \quad (1)$$

wo ν die durchschnittliche, bei homogener Verteilung auf das betrachtete Volum entfallende Teilchenzahl, n jene Anzahl bedeutet, deren Wahrscheinlichkeit erwogen wird.

Daraus folgt für das mittlere Schwankungsquadrat der prozentuellen Verdichtung δ die seitdem oft benützte Formel:

$$\delta^2 = \overline{\left(\frac{n-\nu}{\nu}\right)^2} = \frac{1}{\nu} \quad - - - \quad (2)$$

welche, ebenso wie (1), an verschiedenartigen verdünnten Emulsionen, sowohl mittels der subjektiven Zählung (Svedberg, Westgren, Iljin) wie auch der photographischen Aufnahmen (Perrin's Costantin) experimentell bestätigt worden ist.

Als Beispiel, mit dem uns beschäftigen werden, welches uns auch späterhin noch als Anhaltspunkt dienen wird, mag eine von Svedberg explicite mitgeteilte Zahlenreihe dienen, welche die Anzahl von Teilchen einer kolloidalen Goldemulsion angibt, die in einer 2μ dicken Schichte bei intermittierender Beleuchtung (in Intervallen von $\frac{1}{39}$ Minute) sichtbar waren. Diese Zahlenreihe von der hier nur der Anfang angeführt sei:

zeigt dass in diesem Falle die Teilchenzahl sehr rasch schwankt. Wird dagegen die Zähigkeit des flüssigen Mediums durch Zusatz von Zucker, Glyzerin, Harnstoff oder dergl. erhöht, so bleibt zwar die Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Zahlen (1) und der Betrag der mittleren Abweichung unverändert, aber die Geschwindigkeit der Schwankungen ist, der Geschwindigkeit der Brown'schen Bewegung der Teilchen stark herabgesetzt.

Als Maß dieser zeitlichen Veränderlichkeit der Teilchenzahl, welche offenbar mit der Geschwindigkeit zusammenhängt, setzt man am besten den durchschnittlichen Betrag des Quadrates des Unterschieds je zweier aufeinander folgender Zahlen fest, und diesen wollen wir weiterhin mit Δ^2 bezeichnen.

Das Problem, welches durch dieses Beispiel nahegelegt wird, besteht nun darin, die Größe dieses Änderungsquadrates sowie überhaupt die relative Häufigkeit einer jeden vorgegebenen Änderung der Teilchenzahlen zu bestimmen. Es ist das ein Problem wesentlich schwierigerer Art als das vorher besprochene, denn während die Größe der Schwankungen von einem ganz allgemeinen Verteilungs-Gesetze der statistischen Mechanik beherrscht wird, hängt die Schwankungsgeschwindigkeit von dem individuellen Charakter des betreffenden Systems ab, der Art der Schwankungen und Zu dem einfachsten Spezialfall

nämlich für astatische Systeme ist die Lösung deren Aufgabe durch die Formeln der gewöhnlichen Brown'schen Bewegung gegeben. Ausserdem wurde bisher noch nur ein zweites Beispiel*) gelöst, betreffend Systeme in denen die Stabilität durch eine elastische Kraft hervorgerufen wird. Dasselbe bietet theoretisch grosses Interesse, da man daran zum ersten Mal den allmähligen graduellen Übergang zwischen dem makroskopisch irreversiblen Verhalten und der reversiblen ungeordneten Molekularbewegung verfolgen kann; ist aber experimentell bisher nicht realisiert worden.

(§2. Ableitung der Grundformeln.)

In dem vorliegenden Falle untersuchen wir vorerst, mit welcher Wahrscheinlichkeit $W_n(+k)$ zu erwarten ist, dass eine (in dem betrachteten Volum) anfangs bestehende Teilchenzahl n nach Ablauf eines gegebenen Zeit-t-Intervalles um k Einheiten wachse. Eine solche Änderung kommt (auf n verschiedene Arten zustande, welche auf gleichzeitigem) Austritt von i inneren Teilchen und Eintritt von $i+k$ äusseren Teilchen beruhen. Wenn die Wahrscheinlichkeiten dieser Ein- und Austritt Ereignisse durch A_i bzw. E_{i+k} bezeichnet werden, gilt infolge der Unabhängigkeit der Bewegungen der einzelnen Teilchen:

$$W_n(+k) = \sum_{i=0}^{i=n} A_i E_{i+k} \qquad (3)$$

Um nun die A Werte zu berechnen, nehmen wir vorerst an, dass sich in der (betrachteten) Schichte (anfangs) ein einziges Teilchen befinde; dann sind für dasselbe alle Abszissen von $x=0$ bis $x=h$ gleichwahrscheinlich. Da nun gemäss den Formeln für Brown'sche Bewegung die Wahrscheinlichkeit, dass während der Zeit t eine Verschiebung $\xi \ldots \xi + d\xi$ erfolge, gegeben ist durch

$$W(\xi)\,d\xi = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}}\, e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}}\, d\xi \qquad (4)$$

wo der Diffusionskoeffizient D im Falle kugelförmiger Teilchen sich aus der Relation bestimmt: $D = \frac{H\Theta}{N}\frac{1}{6\pi\mu a}$

wird die Wahrscheinlichkeit für den Austritt eines Teilchens aus der Schichte h nach der einen oder andern Seite hin bestimmt sein durch:

$$P = 2\int_0^h dx \int_x^\infty W(\xi)\,d\xi = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\beta e^{-y^2}dy + \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}}\left[1 - e^{-\beta^2}\right] \qquad (5)$$

wobei zur Abkürzung $\beta = \frac{h}{2\sqrt{\pi D t}}$ gesetzt ist.

Wenn aber in jener Schichte anfangs nicht eines sondern n Teilchen vorhanden sind, so wird die Wahrscheinlichkeit, dass i beliebige darunter austreten und die übrigen $(n-i)$ in derselben verbleiben, mit Rücksicht auf alle möglichen Kombinationen betragen:

$$A_i = \binom{n}{i} P^i (1-P)^{n-i} \qquad (6)$$

Wäre uns andererseits die anfängliche Anzahl der Teilchen n gar nicht gegeben, sondern wollte man unter Voraussetzung eines stationären Zustandes berechnen, mit welcher Wahrscheinlichkeit im Allgemeinen der Austritt von m Teilchen in der Zeit t zu erwarten ist, so wäre diese mit Rücksicht auf das Verteilungsgesetz (1) gegeben durch

$$\overline{A}_m = \sum_{n=m}^{\infty} W(n)\, A_m = \frac{(\nu P)^m}{m!}\, e^{-\nu P} \qquad (7)$$

Genau dieselbe Formel muss aber auch für die Eintrittswahrscheinlichkeit (äusserer Teilchen) E_m gelten, (von der Anzahl der bereits anwesenden Teilchen ganz unabhängig ist)

$e^{-v}\frac{v^n}{n!}$ $v = 155$ $n=1$ 2   3   4   5   (17)

0.4343   2172   217   0.6732   1903   0.8635

1.0538   3010   0.7528

1903   0.7528   0.9431   − 4771   0.4660

1903   0.4660   0.6563   − 6021   0.0542

1903   0.0542   0.2445   − 6990   0.5455

$\lg e^{-v} = 0.3268 - 1$ 2.7093   2.0364

0.3268 − 1   1903   0.5171 − 1   2.7093   2.2264

0.5171 − 1   1903   0.7074 − 1   − 3010   0.4064 − 1   7093   2.1157

0.4064 − 1   1903   0.5967   − 4771   0.1196 − 1   7093   1.8289

0.1196 − 1   1903   0.3099   − 6021   0.7078 − 2   7093   1.4171

0.7078   1903   0.8981   − 6990   0.1991 − 2   7093   0.9084

0.9084   1903   0.987   − 7782   3205

3205   1903   5108   − 8451   6657

108.7   168.4   130.6   67.4   26.1   8.10   2.09   0.46   0.09   0.01

168.4   130.6   67.43   26.13   8.10   2.09   0.463

$vP = 0.726 \cdot 155$ 363   36   1125

225   22   247.5

56.6 = 500093

93   116   1046.7 = 15

$W(0,6) = 0.00093$

$W(0,7) = 0.00015$

$W(17) = P\,W(0,7) + (1-P)\,W(0,6)$

$= W(0,6) - P(W(0,6) - W(0,7))$

78 . 726   5082   581   56.6

93   − 57   .36

$W(17) = 0.00036 \cdot 168$ 504   1008   0006   0.06

35.3   5119   0361   5480   39.7   3729   2264   5993   2330   22.3   1157   3487

5623   0361   5984   59.6   5490   2264   7754   42.0   5079   1157   6236

22.3   3118   0361   3479   42   3962   2264   6226   36.3   4440   1157   5597

8.37   8865   0361   9226   18.9   0492   2264   2756   19.6   1761   1157   2918

8.4   0934   8289   9223   (18.9   4472   8289   2761   (19.5   4624   8289   2913   (12.5   2672   8289   0961

23.5   9542   4171   3713   6.2   3747   4171   7918   (7.50   4579   4171   8750   (5.5   3304   4171   7475

111 . 261   26   2.9

0.53   8129   9084   7213   1.6   2945   9084   2029

0.274   2.192   2.2   0.234   1.872   1.9   0.139   1.112   0.062   496

[3]   XIIc

0.678   536

26   78   34   21 . 78   156

da im stationären Zustand der Vorgang des Aus- und Eintrittes gleichberechtigt ist. Daher nimmt nunmehr die Formel (3) die endgiltige Gestalt an:

$$W_n(+k) = e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!} \qquad (8)$$

und analog erhält man für die Wahrscheinlichkeit einer Verminderung der ursprünglichen Teilchenzahl n um k Einheiten:

$$W_n(-k) = e^{-\nu P} \sum_{m=k}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!} \qquad (9)$$

Auf Grund dieser Formeln kann man nun das durchschnittliche Quadrat der zu einer anfänglichen Teilchenzahl n gehörigen Änderung bilden:

$$\overline{\Delta_n^2} = \sum_{k=1}^{k=n} k^2 W_n(-k) + \sum_{k=1}^{\infty} k^2 W_n(+k)$$

Bei geeigneter Anordnung lassen sich die Summationen ausführen und ergeben das überraschend einfache Resultat:

$$\overline{\Delta_n^2} = P^2 \left[(n-\nu)^2 - n \right] + (n+\nu) P \qquad (10)$$

woraus schliesslich für eine unbestimmte Anfangszahl n das allgemeine Änderungsquadrat (mit Rücksicht auf (1)) resultirt:

$$\overline{\Delta^2} = \sum_{n=0}^{n=\infty} W(n) \overline{\Delta_n^2} = 2\nu P \qquad (11)$$

In ähnlicher Weise erhält man den durchschnittlichen Betrag der im Intervall t erfolgenden Änderung:

$$\overline{\Delta_n} = (\nu - n) P \qquad (12)$$

Lässt man aber hiebei sämmtliche Zahlen n nach Massgabe der Häufigkeit (1) zu, so resultirt natürlich der allgemeine Durchschnittswert Null:

$$\overline{\Delta} = \sum_{n=0}^{\infty} W(n) \overline{\Delta_n} = 0 \qquad (13)$$

Was nun die Diskussion dieser Ergebnisse anbetrifft, so bemerken wir vor Allem, dass die Formel (12) genau mit dem Resultate übereinstimmt, welches für unseren Fall die gewöhnliche Diffusionstheorie liefern würde. Derzufolge ist nämlich die durchschnittlich in der Zeit t erfolgende Änderung (der Teilchenzahl) proportional der „Konzentrationsdifferenz" $\frac{\nu - n}{h}$ des äusseren und inneren Mediums und der von t, h und D abhängige Proportionalitätsfaktor P ist mit dem aus der Diffusionstheorie folgenden identisch. Dies ist auch leicht verständlich, da die Formel (1) mathematisch das Quellen-Integral der Differentialgleichung der Diffusionstheorie bildet und physikalisch unser Beispiel sozusagen die mikroskopische Analyse des Diffusionsvorganges darstellt.

Dagegen ist (11) mit der Einstein'schen Formel der Brown'schen Bewegung $\overline{\Delta x^2} = 2Dt$ in Parallele zu setzen. Die Abhängigkeit von der Zeit ist allerdings eine ganz andere; da es sich um ein statisches System handelt, convergirt (infolge $P=1$) das Veränderlichkeitsquadrat mit dem Wachsen der Zeit (Intervall) gegen einen festen Grenzwert:

$$\overline{\Delta^2} = 2\nu$$

Dasselbe muss natürlich doppelt so gross sein als das Schwankungsquadrat $\overline{(n-\nu)^2}$ (2.), falls zwischen den beiden Beobachtungen ein so langes Intervall verstreicht, dass die Schwankungen in den zwei betreffenden Momenten als voneinander unabhängig betrachtet werden können, da dann infolge $\overline{(n-\nu)}=0$ gesetzt werden kann:

$$\overline{\Sigma(n_1-n_2)^2} = \overline{\Sigma[(n_1-\nu)-(n_2-\nu)]^2} = 2\overline{\Sigma[(n-\nu)]^2}$$

Für kurze Zeiten geht dagegen P über in: ---- (13)

$$\lim_{t=0} P = \frac{1}{\rho\sqrt{\pi}} = \frac{2}{h}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

und dementsprechend würde $\lim_{t=0}\overline{\Delta^2}$ gegen Null convergieren. In Wirklichkeit existiert allerdings eine Grenze für die Giltigkeit dieser Formel, da die Gleichung (4) für Brown'sche Bewegung, wie auch die übliche Diffusionstheorie nur für Zeiten anwendbar sind, welche die Bedingung erfüllen*):

$$t \gg \frac{6D}{c^2}$$

Für erheblich kürzere Zeiten dagegen wäre P seiner Bedeutung nach zu ersetzen durch den Ausdruck: ---- (14)

$$\lim_{t=0} P = \frac{2ct}{h\sqrt{6\pi}}$$

*) Sie müssen nämlich von höherer Grössenordnung sein als die Dauer der „annähernd geradlinigen Bewegung" des Teilchens. Es folgt das auch daraus, dass die Anzahl Teilchen $N\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$, welche infolge Diffusion über die Trennungsfläche zwischen einem Halbraum von anfangs gleichförmiger Konzentration und einem leeren Halbraum übertreten, jedenfalls nicht grösser sein kann als die gesamte von einer Seite (pro Zeiteinheit) auftreffende Teilchenzahl $\frac{Nc}{\sqrt{6\pi}}$. Letzterer Ausdruck tritt in dem weiter angeführten Grenzwert (15) von P auf.

Um nun eine Vergleichung unserer Theorie mit dem Svedberg'schen Zahlenmaterial auszuführen, bilden wir die Quadratsumme der Differenzen je zweier aufeinanderfolgender Zahlen der eingangs erwähnten 518 Zahlenreihe, was $\overline{\Delta^2} = 2{\cdot}25$ ergibt; mit Rücksicht auf (11) und den Wert des Zahlenmittels $\nu = 1{\cdot}55$ sollte also der Austrittskoeffizient $P = 0{\cdot}726$ betragen.

Andererseits folgt aus der Formel (14) für $\eta = 0{\cdot}0107$, $a = 19\,\mu\mu$, $N = 6{\cdot}06\cdot10^{23}$ der Wert des Diffusionskoeffizienten $D = 1{\cdot}04\cdot10^{-7}$ und daher wird die theoretische Gleichung (5) (die Werte $\rho = 0{\cdot}25$, $P = 0{\cdot}86$ ergeben, welche man durch Probieren näherungsweise [illegible] kann).

Die Übereinstimmung ist wohl ganz genügend zu nennen, da die als Grundlage der Rechnung dienenden Grössen nur beiläufig bestimmt wurden, umsomehr da Svedberg bei jenen mittels Kernflüssigkeit hergestellten Solen eine wahrscheinlich infolge Abweichung der Teilchen von der Kugelgestalt herrührende Verlangsamung der Brown'schen Bewegung konstatierte, die hier eben in dem beobachteten Sinne wirken müsste.

Wollen wir nun auch die Formel (10) sowie die Grundformeln unserer Theorie (8, 9) kontrollieren, so legen wir am besten eine Statistik der 517 in jener Reihe enthaltenen experimentellen Zahlen-Gruppen (bestehend aus je zwei aufeinanderfolgenden Zahlen) an. Die Ergebnisse derselben, nämlich die Anzahlen der verschiedenen nm-Gruppen sind in der Tafel I verzeichnet und zum Vergleich sind die unter Annahme des Wertes $P = 0{\cdot}726$ theoretisch zu erwartenden Werte darunter gesetzt. Letztere resultieren offenbar aus dem Produkt der Gesamtzahl aller Gruppen mit der nach (1) zu berechnenden Wahrscheinlichkeit W(n), dass die Zahl n erscheine und mit der nach (8, 9) zu berechnenden Wahrscheinlichkeit, dass hierauf die Zahl m folge.

$$W_n(0) = e^{-\nu P}\left[\binom{n}{0}(1-P)^n \frac{1}{0!} + \binom{n}{1}(1-P)^{n-1} P \frac{\nu P}{1!} + \cdots\right] = (1-\nu P)$$

$$e^{-\nu P}\left[\binom{n}{0}(1-P)^{n} \frac{1}{0!} + \binom{n}{1}(1-P)^{n-1} P \frac{\nu P}{1!} + \cdots\right]$$

§ 3. Diskussion und Vergleich mit Svedbergs Messung

(hiebei gilt für $m > n$: also) $P(n\,m) \equiv P_n(+(m-n))$; dagegen für $m < n$: $P(n\,m) \equiv P_n(-(n-m))$.

Die Berechnung der letzteren Ausdrücke kann man sich übrigens durch eine leicht verifizierbare Rekursionsformel bedeutend erleichtern, u. zw. nämlich:

$$P(n,m) = P \cdot P(n-1, m) + (1-P)\, P(n-1, m-1) \qquad (15)$$

Häufigkeitszahlen der verschiedenen Zahlen-Gruppen (n m):

	m = 0	1	2	3
n = 0 exp.	45	35		
n = 0 ber.	36	40		
1 exp.	40	55		
1 ber.	40	65		
2 exp.				
2 ber.				

Auf Grund jener Statistik ermittelt man auch leicht die Werte $\bar{\Delta}_n^2$, indem man für jede gegebene Anfangszahl n das Quadratmittel der Differenzen derselben in Bezug auf die nachfolgende Zahl m bestimmt. So erhält man die experimentellen Werte, welche zum Vergleich mit den nach Formel (10) berechneten in der Tabelle II zusammengestellt sind. *)

Die Übereinstimmung des theoretischen und experimentellen Zahlen-Bildes ist wohl sehr befriedigend, so gut als man es bei der nicht sehr grossen Anzahl von Beobachtungen und dem hiedurch gesteigerten Einfluss zufälliger Abweichungen nur erwarten kann.

§ 5. Begriff der Wiederkehrzeit, Reversibilität der Diffusion.

Nun wollen wir noch aus unseren Formeln Schlüsse betreffs der Reversibilität der Diffusionserscheinungen ableiten, welche teilweise auch verallgemeinert werden können. Durch Vergleich der betreffenden Entwicklungen (8) (9) kann man vor Allem leicht nachweisen, dass die Identität besteht:

$W(n\,m) \equiv W(m\,n)$ in der obigen Tabelle

dass also die bezüglich der Diagonale (00)–(55) symmetrisch liegenden Wahrscheinlichkeitswerte gleich sind.

Wie also von vornherein zu erwarten war, ist im stationären Zustand die Wahrscheinlichkeit, dass auf eine Teilchenzahl n eine m folge, ebenso gross wie die Wahrscheinlichkeit, dass jener Zahl n in einem gleich grossen Intervall eine m vorangegangen sei.

ist bekanntlich eine prinzipielle Eigenschaft aller Reversibilität der betreffenden ... Erscheinung ... zusammen.

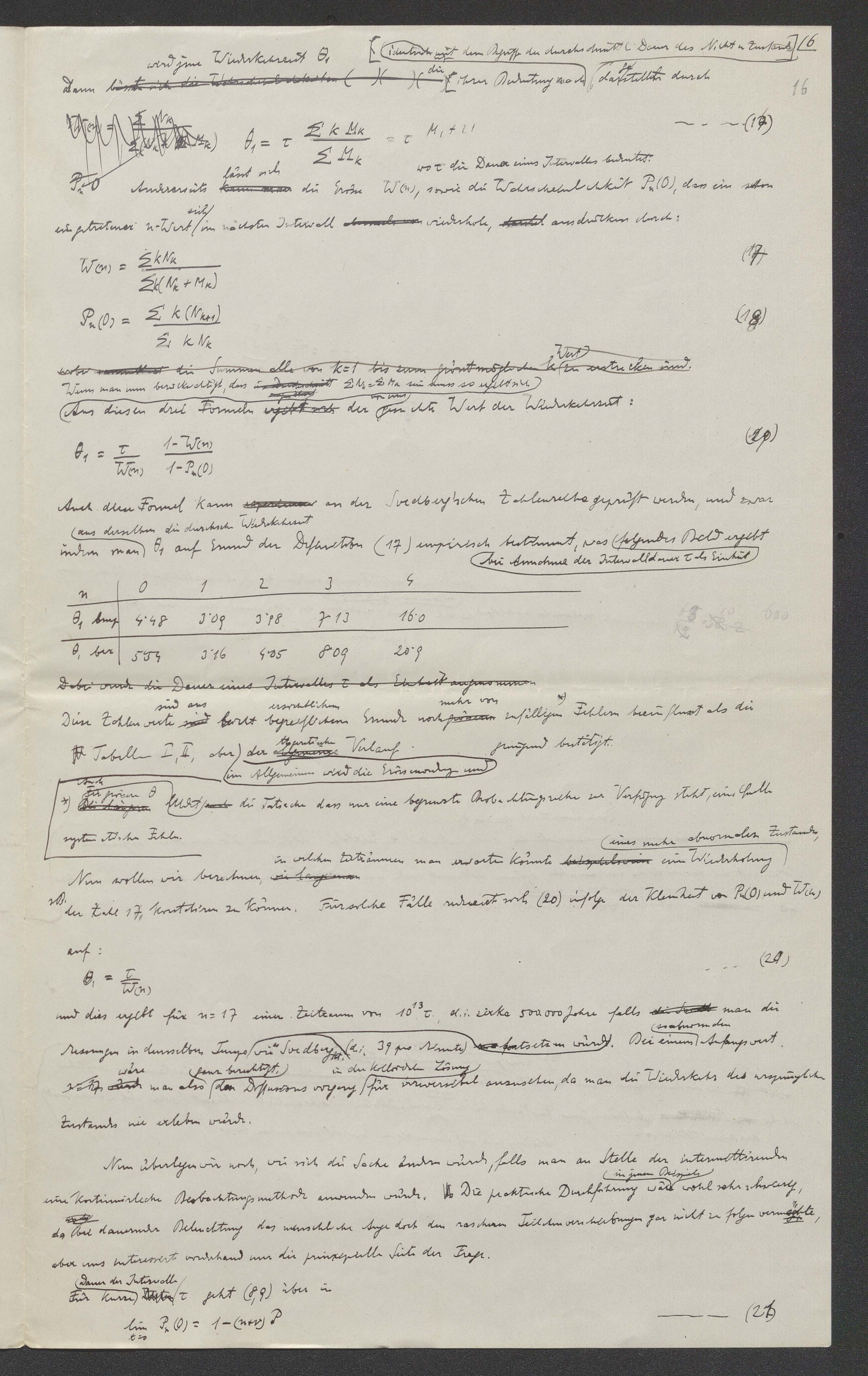
Desto trotz dem unter gewissen Bedingungen scheinbar irreversibler Weise verläuft, können wir aber auf Grund der obigen Prinzipien leicht, die Diffusion wie die Länge der Wiederkehrzeit eines physikalisch beobachtbaren Zustands berechnet.

In einer etwas abweichenden Weise habe ich diesen Begriff schon in einem anderen Falle eingeführt, wo mir halte ich die obige Fassung für geeigneter. An ersterer Stelle habe ich auch den Unterschied

*) Siehe Vortr. Boll. Ak. Crac.

zwischen dieser Grösse und der von Boltzmann für einen gewissen Fall berechneten Poincaré-Quasi-Periodizität Zyklus betont. Letzterer hat nur eine abstrakte Bedeutung, da dabei die physikalisch nicht beobachtbare Individualität der Moleküle mitspielt.

Ziehen wir also einen bestimmten Wert n der Teilchenzahl in Betracht; sei dann N_K die innerhalb einer gewissen sehr langen Zeit stattfindende auftretende Anzahl Fälle, welche durch die gerade $(k-1)$fache Wiederholung der betreff. Zahl n charakterisiert sind, in k aufeinanderfolgenden Intervallen erscheint; analog sei M_K die Anzahl der Fälle, wo die betreffende Zahl gerade in k nicht



Dann wird jene Wiederkehrzeit θ_1, die ihrer Bedeutung nach (identisch mit dem Begriff der durchschnittl. Dauer des Nicht n Zustands) dargestellt durch

$$\theta_1 = \tau \frac{\Sigma' k M_k}{\Sigma M_k} \quad \text{--- (17)}$$

wo τ die Dauer eines Intervalles bedeutet.

Andererseits läßt sich die Größe $W(n)$, sowie die Wahrscheinlichkeit $P_n(0)$, dass ein schon eingetretener n-Wert sich im nächsten Intervall wiederhole, ausdrücken durch:

$$W(n) = \frac{\Sigma k N_k}{\Sigma k (N_k + M_k)} \quad (18)$$

$$P_n(0) = \frac{\Sigma' k (N_{k+1})}{\Sigma' k N_k} \quad (19)$$

Wenn man nun berücksichtigt, dass $\Sigma N_k = \Sigma M_k$ sein muss, so ergibt sich (aus diesen drei Formeln) der gesuchte Wert der Wiederkehrzeit:

$$\theta_1 = \frac{\tau}{W(n)} \frac{1 - W(n)}{1 - P_n(0)} \quad (20)$$

Auch diese Formel kann an der Svedberg'schen Zahlenreihe geprüft werden, und zwar indem man (aus derselben die durchschn. Wiederkehrzeit) θ_1 auf Grund der Definition (17) empirisch bestimmt, was folgendes Bild ergibt (bei Annahme der Intervalldauer τ als Einheit)

n	0	1	2	3	4
θ_1 emp.	4·48	3·09	3·98	7·13	16·0
θ_1 ber.	5·53	3·16	4·05	8·09	20·9

Diese Zahlenwerte sind aus leicht begreiflichen Gründen mehr von zufälligen*) Fehlern beeinflusst als die Tabellen I, II, aber der theoretische Verlauf (im Allgemeinen wird die Erscheinung) genügend bestätigt.

*) Auch für grosse θ [bildet] die Tatsache dass nur eine begrenzte Beobachtungsreihe zur Verfügung steht, eine Quelle systematischer Fehler.

Nun wollen wir berechnen, in welchen Zeiträumen man erwarten könnte eine Wiederholung (eines mehr abnormalen Zustands), z.B. der Zahl 17, konstatieren zu können. Für solche Fälle reduziert sich (20) infolge der Kleinheit von $P_n(0)$ und $W(n)$ auf:

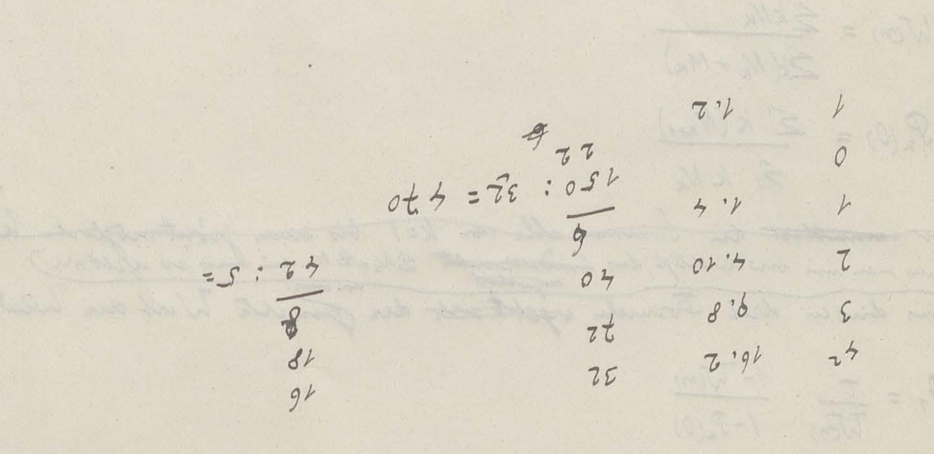
$$\theta_1 = \frac{\tau}{W(n)} \quad \text{--- (21)}$$

und dies ergibt für $n = 17$ einen Zeitraum von $10^{13}\tau$, d.i. zirka 500 000 Jahre falls man die entsprechenden Messungen in demselben Tempo wie Svedberg (d.i. 39 pro Minute) fortsetzen würde. Bei einem [solchen] Anfangswert wäre man also ganz berechtigt, den Diffusionsvorgang in der kolloidalen Lösung für irreversibel anzusehen, da man die Wiederkehr des ursprünglichen Zustands nie erleben würde.

Nun überlegen wir noch, wie sich die Sache ändern würde, falls man an Stelle der intermittierenden eine kontinuierliche Beobachtungsmethode anwenden würde. Die praktische Durchführung wäre in jenem Beispiel wohl sehr schwierig, da bei dauernder Beleuchtung das menschliche Auge doch den raschen Teilchenverschiebungen gar nicht zu folgen vermöchte, aber uns interessiert vorderhand nur die prinzipielle Seite der Frage.

Für kurze Dauer der Intervalle τ geht (8, 9) über in

$$\lim_{\tau=0} P_n(0) = 1 - (n+\nu)\beta \quad \text{--- (22)}$$



Bemerkenswert ist insbesondere die „Wahrscheinlichkeits-Nachwirkung" der vorausgehenden Zahl auf die nachfolgende, die sich in der (bei Anwachsen des n erfolgenden) Verschiebung des Maximums der Wahrsch. (für gegebenes n) gegen höhere Werte des m zu kundgibt.

~~Dies illustriert die allgemeine Eigenschaft der~~ Darin äussert sich offenbar die Umkehrbarkeit der Zeitfolge, welche von Loschmidt als allgemeine Eigenschaft der konservativen mechanischen Systeme erkannt worden war. ~~Die~~ Derartige (diffusive) Konzentrationsänderungen sind also ~~wie~~ ~~[illegible]~~ natürlich auch in makroskopischer Hinsicht ~~[illegible]~~ prinzipiell reversibel.

*) Unter ~~[illegible]~~ der durchschnittlichen Wiederkehrzeit (eines Zustandes der durch einen Parameterwert gekennzeichnet ist) wollen wir nämlich die ~~durchschnittliche~~ Länge des Zeitraumes verstehen, welcher ~~[illegible]~~ durchschnittlich vom Aufhören jenes Zustands bis zu dessen nächstem Wiedereintritt verfliesst (wobei die Durchschnittsbildung sich auf sämmtliche Eintrittsereignisse bezieht).

somit würde die Formel (20) (auf Grund von (14) für die Wiederkehrzeit) den Grenzwert Null ergeben.

Es wurde jedoch schon oben darauf hingewiesen, dass für so kurze Zeiten die Formel (15) an Stelle von (14) zu treten hat und dadurch geht (20) über in

$$\lim_{\tau=0} \Theta_1 = \frac{h\sqrt{6\pi}}{2(n+\nu)C}\,\frac{1-W(n)}{W(n)} \qquad (23)$$

In jenen Versuchen bestimmt sich die wahre mittlere Geschwindigkeit der Teilchen C aus der Masse derselben gemäss der Formel:

$$C=\sqrt{\frac{3H\Theta}{NM}}$$

zu $C = 26\,\frac{cm}{sek.}$

und damit würde sich die Wiederkehrzeit der Zahl $n=17$ bei kontinuierlicher Beobachtung zu 161 Tagen ergeben. Es lässt sich aber in ganz ähnlicher Weise zeigen dass die durchschnittliche Dauer T_1 jenes Zustands durch den ersten der beiden Faktoren des Ausdruckes (23) gegeben ist, welcher sich auf

$T_1 = 9.10^{-7}$ Sek. beläuft. Also: Ein experimentierender Physiker eine (dieser so rasch vorübergehenden Rückkehr der Zahl 17 ...) Beobachtung gemacht hätte, würde er gewiss glauben, dass er sich geirrt habe, und würde den Vorgang für praktisch irreversibel halten.

Weit schärfer ist aber die Grenze zwischen dem Gebiet der scheinbar praktisch irreversiblen Diffusion und der automatischen Konzentrationsschwankungen ausgeprägt, wenn es sich nicht um einige wenige Teilchen, sondern um grosse Molekülzahlen handelt, wie solche bei makroskopischen Versuchen in Betracht kommen.

Dies wird uns ein Beispiel klar machen, das die Diffusion*) von Sauerstoff und Stickstoff betrifft. Denken wir uns in atmosphärischer Luft von normaler Dichte eine Kugelfläche vom Radius a gezogen und fragen wir, innerhalb welcher Zeiträume eine teilweise selbsttätige Entmischung einzutreten pflegt, so zwar dass der Sauerstoff in jenem Volum eine um 1% höhere Konzentration annimmt als die normale.

Die Anzahl der Moleküle welche pro Zeiteinheit jene Kugelfläche von innen nach aussen oder umgekehrt durchströmen, ist

$\frac{(n+\nu)C\sqrt{3}}{a\sqrt{2\pi}}$ (wenn n die momentane Gesamtzahl der Sauerstoffmoleküle in der Kugel, ν die normale Anzahl derselben bedeutet) somit ist in Analogie zu dem vorhergehenden Falle der reziproke Wert dieses Ausdruckes gleichbedeutend mit der durchschnittlichen Dauer des n Zustandes und die durchschnittliche Wiederkehrzeit nimmt bei Einsetzen der Näherungsentwicklung für $W(n, \cdot)$ die Form an:

$$\Theta_1 = \frac{a\sqrt{2}}{C\sqrt{3\nu}}\, e^{\frac{\nu\delta^2}{2}} \qquad (25)$$

Setzt man also die Zahl der Gasmoleküle pro Volumeinheit gleich 3.10^{19} und nimmt man $C = 48.10^4$, $\delta = 0{\cdot}01$ an so folgen für verschieden grosse Kugelflächen folgende Werte von Grössenordnung:

$a =$	1	3.10^{-5}	$2{\cdot}5.10^{-5}$	1.10^{-5} cm
$\theta =$	$10^{(10^{14})}$	10^6	1	10^{-11} Sek.

Dieser kolossale Unterschied in den Wiederkehrzeiten jenes teilweisen Entmischungszustands erklärt uns hinreichend, warum man die Diffusion von O_2 und N_2 für sichtbare Raumteile als ganz irreversibel betrachten darf, während sie in mikroskopisch kleinen Gebieten durchaus nur den reversiblen Charakter der zufälligen Konzentrationsschwankungen zur Schau trägt.

*) Dieses Problem war schon öfters aufgeworfen worden (siehe Dalton ... Ann. d. Ph. 60, 392 (1847)). Die erste, provisorische Versuch einer Schätzung welche ... auf einer etwas andern, mehr hypothetischen Grundlage angestellt a. a. O. gegeben; das allgemeine Resultat der Grössenordnung stimmt nach ungefähr überein.

Da für das Resultat wesentlich der Exponentialfaktor maßgebend ist, kann man mit einer gewissen rohen Annäherung auch sagen: die Diffusion erweckt den Schein thermodynamischer Irreversibilität falls der Anfangszustand erheblich ausserhalb des Bereichs der mittleren Konzentrationsschwankung $\delta = \frac{1}{\sqrt{\nu}}$ fällt. Der Betrag der mittleren Schwankung eines Parameters gibt auch in anderen Fällen einen ungefähren Anhalt über den Bereich der Irreversibilität.

Bei präziserer Ausdrucksweise muss man sich aber an die folgende Regel halten:

Irreversibel erscheint ein Vorgang, wenn der Anfangszustand eine im Verhältnis zur Beobachtungsdauer {lange / kurze} Wiederkehrzeit besitzt. Diese Regel ist gleichzeitig für die Gültigkeitsgrenzen des Entropiesatzes maßgebend, da nur in den [illegible] Entropie berücksichtigt [illegible]

In ausser der hier betrachteten Weise kann man übrigens das Problem auch etwas anders formulieren, wenn man nämlich den anfänglichen Zustand des Systems unbestimmt lässt und nur annimmt, dass derselbe dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht; ob dann ein gewisser eventuell thermodynamisch abnormer Zustand innerhalb der zu Gebote stehenden Zeit von selbst eintreten dürfte, beurteilt man nach der Länge der wahrscheinlichen Erwartungszeit desselben. Darunter verstehen wir den Durchschnitt der Zeiträume, welche von einem beliebigen Nicht-n Zustand an bis zum nächsten Eintritt des n Zustands verstreichen (wobei die Durchschnittsbildung sich auf sämmtliche Zeitpunkte bezieht, wo ein Nicht-n Zustand herrscht, im Gegensatz zu ( )).

Für jene wahrscheinliche Erwartungszeit Θ_2 leitet man leicht die Definitionsgleichung ab:

$$\Theta_2 = \tau \frac{M_1 + (1+2)M_2 + (1+2+3)M_3 + \cdots}{M_1 + M_2 + M_3 + \cdots}$$

doch ist die Berechnung dieser Ausdrücke wesentlich komplizierter. Daher soll auf dieselbe hier nicht näher eingegangen werden, umsomehr als sich in zahlreichen Fällen Θ_2 ohnehin auf Θ_1 reduziert, *)

*) [illegible]

1). Es wurden Formeln entwickelt, welche die zeitliche Veränderlichkeit der Konzentrationsschwankungen einer kolloidalen Lösung darstellen, in Übereinstimmung mit den Svedberg'schen Messungen.

2). Es wurde der Begriff der [illegible] d. W. präzisiert und hiedurch ein Kriterium für die Gültigkeitsgrenzen des thermodynamischen Irreversibilitätsbegriffes gewonnen, welches auch den Reversibilitätsbereich der Diffusion von Sauerstoff und Stickstoff genau [illegible] definiert.

[illegible]

